Ueber den Hydrazidoacetaldehyd

(Hydrazinoäthanal).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen

öffentlich zu verteidigen

am 25. Juli 1894

von

Paul Hunsalz

aus Memel.

Opponenten:

Herr stud. geod. W. Semmler.
» cand. phil. L. Beensch.
» cand. phil. H. Hempel.

Berlin 1894.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstr. 45-46.

Herrn Matthias Hunsalz

in Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0012

Einleitung.

Die Kombination empfindlicher Gruppen, welche leicht auf einander zu reagieren vermögen, in demselben Molekül hat immer das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen. Trotz aller Bemühungen ist aber die Zahl solcher Substanzen eine verhältnismässig kleine geblieben, weil sie im allgemeinen nur unter besonders günstigen Bedingungen beständig sind und durch Vereinigung jener Gruppen leicht in andere Produkte übergehen.

Zu diesen Verbindungen gehören die Amidoaldehyde.

Das erste Glied dieser Körperklasse wurde nicht durch synthetischen Aufbau aus einfachen Gebilden erhalten, sondern durch Spaltung einer komplizierten, von der Natur dargebotenen Substanz. Es war das aus dem Chitin dargestellte Glucosamin. Die Amidobenzaldehyde wurden auf dem einfachen Wege der Reduktion von Nitroderivaten erst später dargestellt. Während dann in der aromatischen Reihe eine grössere Anzahl derartiger Produkte erhalten wurde, verliefen die Versuche in der aliphatischen Reihe weniger glücklich. Zwar stellte Wolffenstein[1]) durch Oxydation des Piperidins den δ-Amidovaleraldehyd dar, der durch relativ grosse Beständigkeit ausgezeichnet und durch seinen Uebergang in Tetrahydropyridin interessant war, doch schienen alle Bemühungen, zu dem einfachsten Körper der Reihe, dem Amidoacetaldehyd zu gelangen, erfolglos zu bleiben.

Das Amidoacetal war dargestellt worden, um durch Spaltung an der Acetalgruppe den Aldehyd zu liefern. Beim Kochen mit Säuren bildete die Base allerdings Produkte, welche die Fehling'sche Lösung reduzierten, aber der Beweis, dass sich unter diesen der Amidoaldehyd befand, wurde nicht geliefert, noch viel weniger

[1]) Ber. XXV, 2781.

glückte es, denselben zu isolieren. Doch bald darauf gelang es E. Fischer[1]) durch Behandlung des Acetals mit rauchender Salzsäure den Aldehyd in Form seines Hydrochlorats zu erhalten und zugleich eine Methode zu finden, welcher man sich in ähnlichen Fällen fast ohne Ausnahme bedienen kann.

Nach diesen Erfahrungen durfte man hoffen, auch die noch empfindlichere Hydrazingruppe mit der Aldehydgruppe in demselben Molekül kombinieren zu können.

Die Darstellung eines solchen Körpers war das Ziel der vorliegenden Arbeit, welches mit Hilfe derselben Methoden erreicht wurde, die bei der Gewinnung des Amidoaldehyds in Anwendung gebracht sind. Der Hydrazidoacetaldehyd bildete sich mit überraschender Leichtigkeit, und zeichnete sich vor dem Amidoaldehyd durch vorteilhafte Eigenschaften aus.

Das Ausgangsmaterial bildet auch hier das entsprechende Acetal, welches leicht durch Einwirkung von freiem Hydrazinhydrat auf Chloracetal erhalten wird. Beim Lösen des Hydrazidoacetals in rauchender Salzsäure, fällt nach kurzer Zeit das gesuchte Produkt als schwer lösliches Hydrochlorat nieder. Man erhält also den Körper, ohne die salzsaure Lösung erst wie bei der Spaltung des Amidoacetals eindampfen zu müssen, sogleich als krystallinische Masse, welche sich ziemlich leicht völlig reinigen lässt.

Ebenso wie der salzsaure Amidoaldehyd ist das Produkt auf die Dauer nicht haltbar, schon nach wenigen Tagen lässt eine starke Braunfärbung auch für die oberflächliche Betrachtung die beginnende Zersetzung erkennen. Ebensowenig kann man in diesem Falle die Base aus dem Hydrochlorat in Freiheit setzen. Bei der Abstumpfung der Säure mit Natriumcarbonat oder -acetat entsteht hier ein kompliziertes Kondensationsprodukt.

Dem Amidoaldehyd gleicht das Hydrazinderivat völlig in der Reaktion mit Phenylhydrazin, indem es glatt in das Phenylosazon des Glyoxals übergeführt wird.

Die Darstellung beider Aldehyde ist nur möglich geworden durch die schützende Kraft der konzentrierten Säuren. Diese Wirkung, welche beim Amidoderivat so weit geht, dass man dasselbe mit konzentrierter Schwefelsäure ohne Veränderung auf 100° erhitzen darf[2]), hat es ermöglicht, einen so wenig beständigen Körper wie den Hydrazidoaldehyd, welcher schon in wässriger Lösung nur wenige Minuten haltbar ist, zu gewinnen.

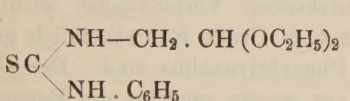
---

[1]) Ber. XXVI, 92.

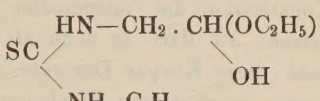
[2]) E. Fischer, Ber. XXVII, 171.

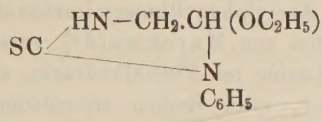
Während der Aldehyd sich einer eingehenderen Untersuchung nicht zugänglich zeigte, gestattete das Hydrazidoacetal als nicht zu schwer darstellbarer und leicht zu behandelnder Körper eine weitere Bearbeitung. Während es schon als Hydrazin der aliphatischen Reihe von einigem Interesse war, bot es zugleich Gelegenheit, die durch Spaltung der Acetalgruppe bei seinen Derivaten entstehenden Körper näher zu untersuchen. Es liegen bei den letzten zum Teil ähnliche Verhältnisse vor, wie sie die entsprechenden Amidoprodukte zeigen.

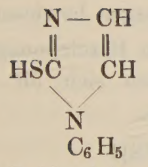
Vor der Auffindung des Amidoaldehyds hat man insbesondere die Harnstoffderivate des Amidoacetals mit Erfolg studiert[1]). So lieferte der Acetalylphenylthioharnstoff bei der Spaltung mit Schwefelsäure Derivate des Imidazols, welche sich durch Abbau leicht in das Phenylimidazol verwandeln liessen. Die Untersuchung lieferte folgende Verbindungen:



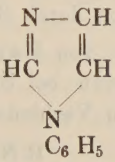
Acetalylphenylthioharnstoff







v-Phenylimidazolyl-μ-mercaptan



v-Phenylimidazol.

Nachdem dann die Uebereinstimmung des auf gleichem Wege dargestellten Methylimidazols[2]) mit dem Methylglyoxalin über die Konstitution des letzteren entschieden hatte, wurde schliesslich auch das Glyoxalin selbst in derselben Weise aus dem rhodanwasserstoffsauern Amidoacetal gewonnen[3]).

Nachdem der Amidoaldehyd aufgefunden, wurde mit der bei ihm angewandten Spaltungsmethode eine lange Reihe von Substitutionsprodukten dieses Körpers dargestellt. Die wichtigsten unter diesen

[1]) Wohl und Marckwald, Ber. XXII, 568.
[2]) Ber. XXII, 1352.
[3]) Marckwald und Ellinger, Ber. XXV, 2355.

Verbindungen sind der Hippuraldehyd[1]), der Benzylamidoacetaldehyd wegen seines Ueberganges in Isochinolin[2]), und der Betaïnaldehyd[3]), wegen seiner noch nicht aufgeklärten Beziehungen zum Muscarin.

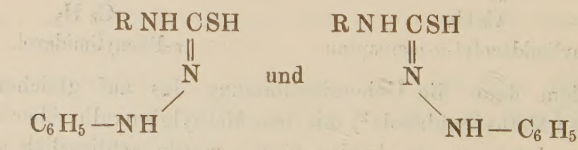
Substitutionsprodukte des Hydrazidoacetaldehyds, welche den letzteren zu vergleichen wären, wurden nicht dargestellt, nur die Spaltung der Acetalylgruppe in den Harnstoffderivaten, welche beim Amidoacetal zu den eben erwähnten Resultaten geführt, wurde etwas genauer verfolgt. Bei geringer Modifikation der dort angewandten Bedingungen gelangte man zu einer ganz ähnlichen Reihe von Körpern, welche sich von den oben erwähnten in ihren Reaktionen wenig unterscheiden.

Das Endprodukt war sogar wider Erwarten identisch mit dem aus Amidoacetal erhaltenen Phenylimidazol.

Wenn auch die Resultate der Arbeit ein sicheres Urteil über die Konstitution der intermediär entstehenden Verbindungen nicht zulassen, so darf es doch als in hohem Grade wahrscheinlich gelten, dass diese Körper Derivate des Phenylglyoxalins sind. Der Grund dieser unerwarteten Erscheinung (es wurde zunächst die Entstehung eines sechsgliedrigen Ringes angenommen) dürfte in dem Vorgange bei der Bildung des Acetylphenylthiosemicarbazids zu suchen sein.

Nach den Arbeiten von Marckwald[4]) entstehen bei der Darstellung der Semicarbazide mit Phenylhydrazin, aus aromatischen wie aliphatischen Senfölen, zwei Reihen stereoisomerer Körper, deren Konfiguration durch ihr Verhalten gegen Phosgen bewiesen ist.

In der von Hantzsch vorgeschlagenen Bezeichnungsweise der Stereoisomeren bei Stickstoffderivaten ergeben sich für die beiden Klassen von Verbindungen folgende Formeln:

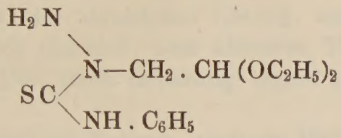


Die Körper werden nach der Stellung des Hydrazinrestes zu der SH-Gruppe als Anti- bezw. Syn-Verbindungen bezeichnet. Der ersten Formel entspricht das Verhalten der niedriger schmelzenden Modifikation, welche sich leicht in die zweite überführen lässt.

Das Fehlen einer derartigen Isomerie beim Acetalylphenylthio-

[1]) E. Fischer, Ber. XXVI, 464.
[2]) E. Fischer, Ber. XXVI, 764.
[3]) Ber. XXVII, 168.
[4]) Ber. XXV, 3098.

semicarbazid beweist nun zwar nicht, dass ihm keine der beiden soeben angegebenen Formeln zukomme, das Verhalten des Körpers aber, und besonders die Konstitution der aus ihm durch Ringschliessung entstehenden Verbindungen, machen die Formel



für ihn wahrscheinlich.

Da an dieser Stelle nur die positiven Ergebnisse der Untersuchung kurz erwähnt werden sollten, so mögen diese weniger klaren Beziehungen nach dem Schlusse des experimentellen Teils entwickelt werden.

Experimenteller Teil.

I. Synthese und Reaktionen des Hydrazidoacetaldehyds.

Hydrazidoacetal, $NH_2 . NH . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$.

Ebenso wie bei der Bereitung des Amidoacetals ist auch hier ein Ueberschuss der Base erforderlich. Bei der nachfolgenden Vorschrift sind auf 1 Molekül Chloracetal 4 Moleküle Hydrazin berechnet.

200 g käufliches Hydrazinsulfat werden zur Gewinnung der freien Base mit der gleichen Menge gepulverten Aetzkalis sorgfältig gemengt und nach Zusatz von wenig Wasser (zur Einleitung der Reaktion) aus dem Oelbad bei 140—150° abdestilliert. Das Destillat wird dann mit absolutem Alkohol auf 700 ccm verdünnt, mit 50 g reinem Chloracetal versetzt und im Autoclaven 6 Stunden auf 115—120° im Oelbad erhitzt. Gasentwickelung findet in dem Prozess nicht statt, die Lösung bleibt farblos und scheidet nur wenig Salmiak ab. War die Temperatur über 130° gesteigert, so ist die Menge des letzteren erheblich grösser, und die Flüssigkeit braun gefärbt.

Zur Entfernung des Alkohols wird die Lösung zunächst aus dem Wasserbade abdestilliert. Dabei bleibt ein wässriger Rückstand von einer Oelschicht überdeckt, welcher ausser dem Hydrazidoacetal noch viel unverändertes Hydrazin und dessen Hydrochlorat enthält.

Versetzt man denselben mit sehr starker Natronlauge, so scheidet sich das Hydrazidoacetal mit dem Rest des noch vorhandenen Alkohols als Oelschicht ab, welche leicht mit Aether aufzunehmen ist. Der ätherische Auszug wird auf dem Wasserbade eingedampft, dann der Rückstand mit Kaliumcarbonat sorgfältig getrocknet, von diesem abgegossen und im Vacuum bei einem Druck von etwa 15 mm fraktionirt.

Zunächst destilliert Alkohol und das noch beigemengte Hydrazin. Die von 80—100° übergehende Fraktion besteht zum grössten Teil aus Hydrazidoacetal. Ihre Menge beträgt im Durchschnitt 17 g, das

wäre 34 pCt. der Theorie, berechnet nach der Menge des angewandten Chloracetals.

Da das Hydrazin ein wertvolles Material ist, so lohnt es sich, den unverbrauchten Teil wiederzugewinnen. Dasselbe befindet sich zum grössten Teil in der alkalischen Lösung, aus welcher das Hydrazidoacetal ölig sich abschied, zum kleineren Teil in den verschiedenen Destillaten. Für seine Isolierung eignet sich am besten das Sulfat.

Das von 80—100° im Vakuum siedende Hydrazidoacetal ist für alle später beschriebenen Operationen direkt brauchbar. Für die Analyse wurde es nochmals über Kaliumcarbonat getrocknet und von neuem destilliert.

Die erhaltenen Zahlen stimmen leidlich auf die Formel.

1) 0.1785 g gaben 0.3161 g CO_2 und 0.1706 g H_2O,
2) 0.1854 g gaben 0.3304 g CO_2 und 0.1799 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C 48.64,	1) C 48.3, 2) C 48.6 pCt.
H 10.8,	H 10.6, H 10.8 »
N 18.92,	N 18.1 »

Aber es gelingt auf diese Weise nicht, ein ganz reines Präparat zu gewinnen, weil sowohl beim Trocknen mit Kaliumcarbonat oder Baryumoxyd, wie auch bei der Destillation eine geringe mit schwacher Gasentwickelung verbundene Zersetzung eintritt. Die Verbindung siedet unter dem Drucke von 13 mm zwischen 90 und 100° und besitzt einen eigentümlichen ätherischen Geruch. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis, ist dagegen in konzentrierten Alkalien schwer löslich. Sie reagiert stark alkalisch, bildet mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel und greift in reinem Zustande Gummi sehr stark an. Sie reduziert die Fehling'sche Lösung in gelinder Wärme und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte ausserordentlich stark, verhält sich also in dieser Hinsicht ganz wie die gewöhnlichen primären Hydrazine.

Ihre Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und gegen überschüssige Säure höchst empfindlich. Schönere Eigenschaften besitzen das Pikrat und Oxalat. Das erstere scheidet sich beim Zusammenbringen der Komponenten in ätherischer Lösung bald in blassgelben Kryställchen ab, welche bei 137—138° (unkorr.) schmelzen.

Das saure Oxalat scheidet sich sofort krystallinisch ab, wenn man Hydrazidoacetal in der fünffachen Menge Alkohol löst und etwas mehr als die berechnete Menge Oxalsäure (ebenfalls in Alkohol

gelöst) hinzufügt. Das Salz lässt sich leicht aus 60prozentigem Alkohol umkrystallisieren und bildet dann feine, zum Teil sternförmig verwachsene Nadeln, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Analyse:

1) 0.1614 g gaben bei 763 mm Druck und 18° 16.5 ccm Stickstoff.
2) 0.1816 g gaben bei 761 mm Druck und 16° 18.8 ccm Stickstoff.
0.1652 g gaben 0.2450 g CO_2 und 0.1133 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{18}N_2O_6$:	Gefunden:
C 40.34,	C 40.44 pCt.
H 7.62,	H 7.61 »
N 11.76,	N 1) 11.85, 2) 12.08 pCt.

Das Salz ist in heissem Alkohol und in Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol dagegen recht schwer und in Aether fast unlöslich. Beim raschen Erhitzen schmilzt es bei 136° unter völliger Zersetzung.

Das Hydrazidoacetal zeigt alle Reaktionen der primären Hydrazine, es verbindet sich mit Aldehyden, wie Benzaldehyd oder Nitrobenzaldehyd, unter Wasserabspaltung zu öligen Hydrazonen. Ebenso energisch reagiert es mit Brenztraubensäure und Acetessigester. Ferner wird es von salpetriger Säure sofort angegriffen und in ein schwach gelbes Oel verwandelt; auch mit Jodmethyl verbindet es sich.

Einige seiner zahlreichen Derivate sollen im zweiten Teil der vorliegenden Abhandlung beschrieben werden, zunächst das interessanteste seiner Umwandlungsprodukte, der Hydrazidoacetaldehyd.

Hydrazidoacetaldehyd (Hydrazinoäthanal).

Die Spaltung des Hydrazidoacetals durch rauchende Salzsäure erfolgt noch rascher als beim Acetalamin und der gebildete Aldehyd scheidet sich sofort als schwer lösliches Hydrochlorat ab. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es nötig, jede Temperaturerhöhung zu vermeiden. Dementsprechend trägt man 1 Teil Hydrazidoacetal allmählich unter Umrühren in 3 Teile Salzsäure, welche bei 0° gesättigt und in einer Kältemischung gut gekühlt ist, ein. Schon während der Operation beginnt die Krystallisation des Hydrochlorats, während die Flüssigkeit sich erst rotgelb, später rotbraun färbt. Etwa 15 Minuten nach beendeter Mischung wird über Glaswolle abgesaugt und mit wenig starker, gekühlter Salzsäure gewaschen. Auf einer Thonplatte im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, ist das Produkt ein schwach gelbes, krystallinisches Pulver, und die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Acetals, das entspricht 52 pCt. der Theorie.

Für die Analyse wurde das frisch bereitete Salz ohne vorheriges Trocknen in 5 Teilen kalten Wassers gelöst und aus der stark ge-

kühlten Lösung durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wieder gefällt. Dieses Präparat war nahezu farblos und konnte über Schwefelsäure und Natronkalk leicht bis zu konstantem Gewicht getrocknet werden. Es besass dann die Zusammensetzung $COH.CH_2N_2H_3HCl$.

Analyse:

Berechnet:	Gefunden:
C 21.7,	C 22.1 pCt.
H 6.36,	H 6.63 »
N 25.33,	N 24.97 »
Cl 32.2,	Cl 32.7 »

0.1792 g gaben 0.1450 CO_2 und 0.1072 H_2O.
0.1972 g gaben bei 15° und 752 mm 42.5 ccm Stickstoff.
0.1988 g gaben 0.2629 g Ag Cl.

Das Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, aber fast garnicht in absolutem Alkohol. Beim Erhitzen im Kapillarrohr zersetzt es sich gegen 98° unter heftiger Gasentwicklung.

Die kalte wässrige Lösung erfährt schon nach kurzer Zeit eine eigenartige Veränderung, sie trübt sich durch Abscheidung eines amorphen Produktes, von welchem unten noch die Rede sein wird, und färbt sich allmählich rotbraun.

Das Chloroplatinat fällt aus der alkoholischen Lösung durch Aether in gelben, leicht löslichen Flocken aus. Ueberschüssiges Alkali erzeugt in der kalten Lösung des Hydrochlorats keine sichtbare Veränderung, beim Kochen entweicht viel Ammoniak, jedoch ohne die Braunfärbung, welche beim Amidoaldehyd unter denselben Bedingungen eintritt. Ferner reduziert die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung ausserordentlich stark.

Alle Versuche, den freien Hydrazinaldehyd zu gewinnen, scheiterten an seiner Unbeständigkeit. Wie oben schon erwähnt, findet bereits beim Stehen der kalten wässrigen Lösung des Hydrochlorats die Abscheidung eines amorphen Produktes statt. Dasselbe entsteht in viel reichlicherer Menge, wenn man die Salzsäure des Hydrochlorats bindet. Am schönsten wird die Erscheinung bei Anwendung von Natriumacetat. Fügt man dieses Salz im Ueberschuss zu einer kalten wässrigen Lösung des salzsauren Hydrazidoaldehyds, so findet bald die Abscheidung des Produktes statt, welches anfangs farblos, später schwach gelb ist. Nach einer Stunde ist in der Regel die Reaktion beendet. Die amorphe Masse wurde auf der Pumpe filtriert, erst mit Wasser, später mit Alkohol und Aether sorgfältig gewaschen und im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid mehrere Tage bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Sie bildet

dann ein schwach rötlichgelbes Pulver, bräunt sich schon etwas beim Erhitzen auf 100° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist in Wasser, Alkohol und Natronlauge so gut wie unlöslich, reduziert aber beim Kochen die Fehling'sche Lösung. In warmer Salz- oder Schwefelsäure löst sie sich aber mit dunkelroter Farbe und unter Zersetzung. Die Lösung bleibt bei Zusatz von Natronlauge klar, entwickelt aber beim Kochen damit viel Ammoniak und färbt sich dunkel. Ebenso reduziert sie die Fehling'sche Lösung.

Die Analyse des festen Produktes ergab folgende Zahlen:
0.1515 g gaben 59.2 ccm N_2 bei 13° und 757 mm Druck.
0.1359 g gaben 0.1856 g CO_2 und 0.0842 g H_2O.

Gefunden
H 6.88 pCt.
C 37.24 »
N 45.33 »

Da der Hydrazidoaldehyd 32.4 pCt. Kohlenstoff, 8.1 pCt. Wasserstoff und 37.8 pCt. Stickstoff enthält, so deutet die Analyse an, dass das Umwandlungsprodukt durch Austritt von Wasser entsteht.

Eine Formel für dasselbe abzuleiten scheint zwecklos, da seine Eigenschaften keinerlei Garantie für die Reinheit bieten.

Auch kohlensaure Alkalien erzeugen aus dem salzsauren Hydrazidoaldehyd diese amorphe Substanz, dagegen entsteht sie nicht in der alkalischen Lösung des Aldehyds.

Verwandlung des Hydrazidoaldehyds in Glyoxalphenylosazon.

Versetzt man die 20prozentige Lösung des salzsauren Hydrazidoaldehyds mit der für 4 Moleküle berechneten Menge reinen Phenylhydrazins und einigen Tropfen Essigsäure, so fällt erst salzsaures Phenylhydrazin aus. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich dasselbe wieder, und bald erscheinen an seiner Stelle die blassgelben Blättchen des Glyoxalphenylosazons. Die Reaktion ist im Laufe einer halben Stunde grösstenteils vollendet, und die Ausbeute beträgt mehr als 50 pCt. der Theorie. Das Glyoxalphenylosazon wurde aus Alkohol umkrystallisiert und durch Analyse und Schmelzpunkt identifiziert.

0.1394 g gaben bei 16° und 767 mm Druck 27.5 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}N_4H_{14}$.	Gefunden
N 23.53	23.21 pCt.

Die Reaktion verläuft also ganz in der gleichen Weise wie beim Amidoacetaldehyd [1]) oder dem Isoglucosamin [2]) und ist der Osazonbildung bei den Zuckern an die Seite zu stellen.

II. Derivate des Hydrazidoacetals.

Keine der zahlreichen Reaktionen, welche die primären Hydrazine der aliphatischen und aromatischen Reihe zeigen, versagte bisher beim Hydrazidoacetal. Ebenso bewahrte auch die Acetalgruppe in den erhaltenen Derivaten das typische Verhalten, welches bei den Abkömmlingen des Amidoacetals in so vielen Fällen beobachtet ist. Die erhaltenen Körper zeigen mit wenigen Ausnahmen ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und lassen sich leicht in grösseren Mengen gewinnen.

Dibenzoylhydrazidoacetal, $(C_6H_5CO)_2N_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

Die Verbindung entsteht in fast quantitativer Menge auf folgende Weise: Zu einer stark gekühlten, etwa 20prozentigen wässrigen Lösung von 1 Teil Hydrazidoacetal fügt man etwas mehr als die für 3 Moleküle berechnete Menge Natronlauge und lässt dann unter kräftigem Umschütteln rasch 2 Teile Benzoylchlorid eintropfen. Wenn die Operation nur einige Minuten dauert, so entsteht eine fast farblose, nur durch eine geringe Menge Oel getrübte Flüssigkeit. Dieselbe wird sogleich filtriert und mit Schwefelsäure übersättigt. Dabei scheidet sich ein farbloses zähes Oel aus, welches bei guter Kühlung bald krystallinisch erstarrt. Für die Analyse wurde das Produkt aus Aether umkrystallisiert.

Analyse:

0.2101 g gaben 0.5172 g CO_2 und 0.1326 g H_2O.

0.1988 g gaben 14.00 ccm Stickstoff bei 16° und 750 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{20}N_2O_4H_{24}$.	Gefunden
C 67.41	C 67.14 pCt.
H 6.74	H 7.12 »
N 7.86	N 8.12 »

Das Dibenzoylhydrazidoacetal schmilzt bei 125°. In Wasser ist es sehr schwer löslich und schmilzt beim Kochen damit. In Alkohol ist es ausserordentlich leicht, in Ligroïn schwer löslich. Von Aether

[1]) E. Fischer, Ber. XXVI, 95.

[2]) Ber. XIX, 1923.

wird es zwar langsam, aber in reichlicher Menge aufgenommen und krystallisiert daraus ebenfalls ziemlich schwer beim Verdunsten. In Alkalien löst sich die reine Substanz schon in der Kälte leicht, während das Rohprodukt dabei einen geringen Rückstand lässt. Der Körper gleicht hierin dem Dibenzoylphenylhydrazin, sowie auch den entsprechenden Verbindungen der Hydrazine der aliphatischen Reihe. Von letzteren unterscheidet er sich unvorteilhaft durch sein geringeres Krystallisationsvermögen. Er reduziert die Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber die ammoniakalische Silberlösung beim Kochen. Von starker Salzsäure wird die Verbindung schon in der Kälte unter Abscheidung von Benzoësäure zersetzt.

Benzolsulfohydrazidoacetal, $C_6H_5SO_2N_2H_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$.

1 Teil Hydrazidoacetal wird in 5 Teilen Wasser gelöst, dann die für 1 Molekül berechnete Menge Natronlauge und schliesslich 1 Teil Benzolsulfochlorid zugefügt. Beim kräftigen Umschütteln verschwindet das Chlorid sehr bald und an seine Stelle tritt ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllt. Derselbe wird filtriert, mit Wasser gewaschen und aus heissem Ligroïn umkrystallisiert.

Analyse:

0.1821 g gaben 15.20 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm Druck.
0.1690 g gaben 0.3116 g CO_2 und 01113 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{20}SO_4$.	Gefunden
C 50.00	C 50.28 pCt.
H 6.98	H 7.31 »
N 9.72	N 9.68 »

Die Substanz schmilzt bei 68°. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwieriger in heissem Ligroïn, sehr schwer in Wasser.

In Folge dessen reduziert sie auch die Fehling'sche Lösung sehr langsam. In starker Salzsäure löst sie sich schon in der Kälte rasch auf, aber schon nach kurzer Zeit scheidet die Flüssigkeit ein neues Produkt als schwach gelben, krystallinischen Niederschlag ab.

Oxalyldihydrazidoacetal

$$\begin{array}{l} CO\,.\,N_2H_2\,.\,CH_2\,.\,CH:(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CO\,.\,N_2H_2\,.\,CH_2\,.\,CH:(OC_2H_5)_2. \end{array}$$

Trägt man 1 Teil Oxaläther in die kalte 50 procentige wässrige Lösung von 2 Teilen Hydrazidoacetal ein, so erwärmt sich das Ge-

misch gelinde, scheidet Oeltropfen ab, und nach einigen Stunden erfolgt die Krystallisation der Oxalylverbindung. Dieselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und für die Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse:

0.1594 g gaben 0.2765 g CO_2 und 0.1224 g H_2O.

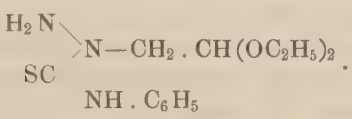
0.1473 g gaben 20.0 ccm Stickstoff bei 14° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{14}N_4H_{30}O_6$.	Gefunden
C 48.00	C 47.61 pCt.
H 8.57	H 8.61 »
N 16.00	N 15.85 »

Die Verbindung schmilzt bei 134°, löst sich in heissem Alkohol sehr leicht, ebenfalls in heissem Wasser und reduziert in der Wärme die Fehling'sche Lösung.

Harnstoffderivate des Hydrazidoacetals.

Acetalylphenylthiosemicarbazid.



Die Konstitution der Harnstoffderivate des Hydrazidoacetals ist durch die vorliegende Untersuchung keineswegs streng bewiesen. Die soeben aufgestellte Formel des Semicarbazids soll jedoch bei der Beschreibung dieses Körpers und seiner Umsetzungsprodukte gebraucht werden, weil sie die Reaktionen der letzteren am besten erklärt. Die Gründe für diese Wahl mögen nach der Mitteilung der Resultate, welche die experimentelle Untersuchung ergeben hat, kurz auseinandergesetzt werden.

Das Acetalylphenylthiosemicarbazid entsteht sehr leicht und in quantitativer Ausbeute aus gleichen Molekülen Phenylsenföl und Hydrazidoacetal. Wegen der starken Erwärmung giesst man das Senföl allmählich und unter Abkühlen zu der Base. Von letzterer wird zweckmässig zum Schluss ein kleiner Ueberschuss zugesetzt, bis der Geruch des Senföls ganz verschwunden ist. Das Produkt ist zunächst ein zähes Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Wird die feste Masse in der doppelten Menge siedenden Alkohols gelöst, so scheiden sich beim Erkalten grosse, schön ausgebildete Tafeln ab,

welche bei 97—98° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{13}N_3H_{21}SO_2$ haben.

Analyse:

0.1937 g gaben 0.3906 g CO_2 und 0.1330 g H_2O.
0.1801 g gaben 0.1509 g $BaSO_4$.
0.1777 g gaben 23.00 ccm N_2 bei 15° und 763 mm.

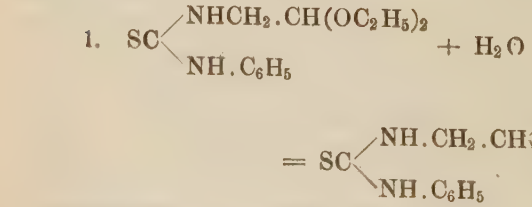
Ber. für $C_{13}H_{21}N_3SO_2$		Gefunden
C	55.12	54.99 pCt.
H	7.42	7.66 »
S	11.31	11.50 »
N	14.85	15.21 »

Der Schwefelharnstoff ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. In heissem Wasser schmilzt er und löst sich in geringer Menge. Diese Lösung trübt sich beim Abkühlen unter Ausscheidung von feinen Oeltröpfchen, welche sich bald in Kryställchen verwandeln. In verdünnten Alkalien ist die Substanz nicht löslicher als in Wasser. Sie reduziert die Fehling'sche Lösung in der Wärme aber wegen der geringen Löslichkeit nur langsam.

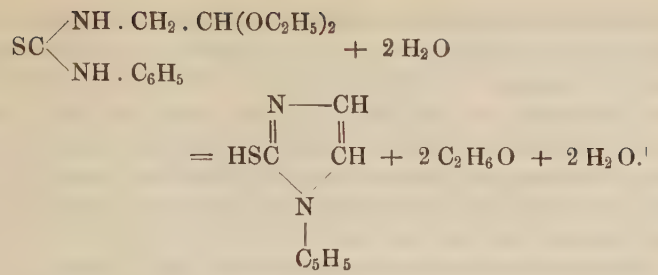
Erhitzt man den Körper unter Druck mit der für 3 Moleküle berechneten Menge Jodmethyl, so wird er in eine starke Base verwandelt, welche aus dem Verdampfungsrückstand durch Natronlauge abgeschieden und mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb die Base als krystallinische Masse zurück, die Ausbeute gestattete jedoch nicht eine nähere Untersuchung.

Spaltung des Acetalylphenylthiosemicarbazids durch Säuren.

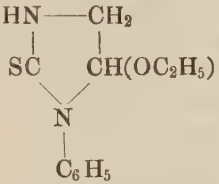
Das Product der Einwirkung von Amidoacetal und Phenylsenföl, der Acetalylphenylthioharnstoff, wird nach den Untersuchungen von Marckwald und Wohl[1]) unter dem Einfluss von Säuren in folgender Weise verändert:



[1]) Ber. XXII. 568.

2. 

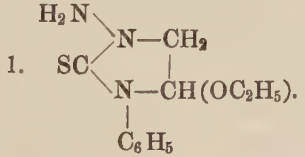
Der erstere dieser Körper, welcher schwach basische Eigenschaften besitzt, bildet mit Säuren Salze der Verbindung

3. 

unter Austritt eines Moleküls Wasser, also unter Ringschliessung.

In der zweiten der oben angeführten Verbindungen wird durch oxydirende Mittel die SH-Gruppe gegen H vertauscht (indem zunächst Oxydation zur Sulfosäure, dann Verseifung eintritt).

Bei dem Acetalylphenylthiosemicarbazid sind, wie sogleich gezeigt werden soll, ähnliche Umsetzungen unter nur wenig veränderten Bedingungen beobachtet, das Endproduct aber, welches durch Eliminierung des Schwefels erhalten wurde, war wider Erwarten, infolge der Wahl des Oxydationsmittels, das nämliche, wie beim Amidoacetal, das *n*-Phenylimidazol (Phenylglyoxalin).

1. 

Das Acetalylphenylthiosemicarbazid wird von verdünnter Salzsäure wegen des Mangels basischer Eigenschaften in der Kälte nicht gelöst, aber beim Erwärmen unter Abspaltung von Alkohol in eine neue, stark basische Verbindung verwandelt. Zur Bereitung der letzteren wird der gepulverte Thioharnstoff mit der 20fachen Menge 5prozentiger Salzsäure zuerst auf dem Wasserbade und später einige Minuten zum Kochen erhitzt. Dabei geht er bis auf einen sehr geringen harzigen Rückstand in Lösung und es tritt ein schwacher Geruch nach Senföl auf. Man lässt nun erkalten, filtriert den hierbei

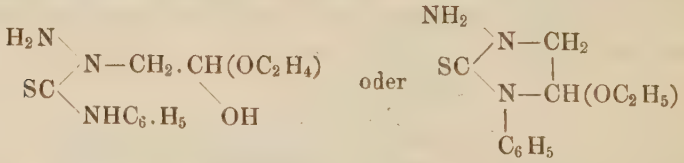
entsehenden amorphen Niederschlag ab, übersättigt die Flüssigkeit mit Natronlauge und extrahiert das abgeschiedene Oel mit Aether. Die beim Verdampfen als röthlich gefärbtes zähes Oel zurückbleibende Base wird dann mit viel Ligroïn ausgekocht, von dem amorphen braunen Rückstand abgegossen und nach dem Erkalten der Lösung durch Einleiten von Salzsäure als Hydrochlorat gefällt. Dasselbe bildet einen farblosen Niederschlag, welcher aus siedendem Alkohol leicht krystallisiert werden kann.

Für die Analyse wurde ein zweimal umkrystallisiertes und bei 100° getrocknetes Präparat benutzt.

0.1985 g gaben 0.3500 g CO_2 und 0.1105 g H_2O.
0.1804 g gaben 0.0942 g AgCl.
0.1554 g gaben 0.1293 g $BaSO_4$.
0.1688 g gaben 22.4 ccm Stickstoff bei 20° und 763 mm Druck.

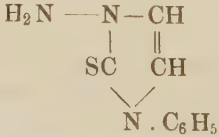
Ber. für $C_{11}H_{15}N_3SOHCl$		Gefunden
C	48.26	48.08 pCt.
H	5.85	6.18 »
N	15.36	15.19 »
Cl	12.79	12.87 »
S	11.70	11.42 »

Das Hydrochlorat schmilzt nicht scharf gegen 175° unter Zersetzung. Es löst sich leicht in kaltem Wasser und ziemlich leicht in heissem Alkohol. Es gelang nicht, die Base selbst zur Krystallisation zu bringen, die Frage, ob der Verbindung in freiem Zustande die Formel



zukomme, konnte daher nicht durch die Analyse entschieden werden. Es war auch nicht möglich, durch Destillation zu einem analysenreinen Präparat zu gelangen, da die Substanz nicht unzersetzt flüchtig war.

2. Phenylthioamidodihydroglyoxalin



Man gelangt zu der Verbindung sowohl von dem soeben beschriebenen Product, als auch vom Thioharnstoff selbst, die Ausbeute

ist in beiden Fällen die gleiche, etwa 45 pCt. der Theorie[1]), der erstere Weg führt zu einem weit schöneren und reineren Präparat, während der letztere die Darstellung in weit kürzerer Zeit gestattet.

1 Teil des Thioharnstoffs wurde in 3 Teilen rauchender Salzsäure gelöst, und die Lösung unter Druck etwa 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich schwach braun und schied beim Erkalten eine beträchtliche Menge feiner Nadeln ab, welche das salzsaure Salz der gesuchten Verbindung darstellen. Ging man von dem anderen Körper aus, so füllte sich das Rohr schon in der Wärme mit langen Nadeln, während die Flüssigkeit völlig farblos blieb.

Beim Oeffnen des Rohrs entwich Chloräthyl.

Man filtrierte die Krystalle auf Glaswolle und wusch mit rauchender Salzsäure. Dieselben wurden sodann in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst, die Base mit Natronlauge abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Der letztere wurde zum grössten Teil verdampft und die konzentrierte Lösung stark abgekühlt. Die Base schied sich hierbei, besonders wenn man zur Krystallisation anregte, bald in grossen harten Krystallen aus. Diese wurden filtriert, mit wenig Aether gewaschen und wiederholt aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert, bis sie völlig farblos geworden. Sie schmelzen dann bei 89°. Für die Analyse wurden sie im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Analyse:

0.1636 g gaben 0.3394 g CO_2 und 0.0746 g H_2O.
0.1628 g gaben 0.1971 g $BaSO_4$.
0.1894 g gaben 35.64 ccm Stickstoff bei 15° und 755 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_3SH_9$		Gefunden	
C	56.54	C	56.57 pCt.
H	4.71	H	5.06 »
N	21.98	N	21.83 »
S	16.75	S	16.62 »

Die Verbindung ist schwer in kaltem Wasser, in warmem etwas leichter löslich, fast unlöslich in Alkalien. Von Alkohol und warmem Aether wird sie leicht aufgenommen, aus dem letzteren krystallisiert sie beim Erkalten, wenn die Lösung nicht zu verdünnt.

---

[1]) Berechnet nach der Menge des ursprünglich angewendeten Thioharnstoffs.

Die Base reduziert die Fehling'sche Lösung nicht, schwärzt aber gelbes Quecksilberoxyd beim Kochen ihrer Lösung in verdünntem Alkohol.

Von ihren Salzen wurden untersucht das Chloroplatinat und Hydrochlorat. Jenes fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid als dunkelroter Niederschlag aus, welcher beim Kochen körnig wird. In Wasser ist er selbst in der Siedehitze ganz ausserordentlich schwer löslich.

Das Hydrochlorat wird aus der verdünnten salzsauren Lösung der Base durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas als krystallinischer Niederschlag gefällt. Das Salz wird durch Wasser schon in gelinder Wärme zerlegt, sodass die Base sich ölförmig abscheidet.

In verdünnter Salzsäure ist es leicht löslich.

Für die Analyse wurden die Krystalle nach dem Filtrieren auf Thonplatten von der anhaftenden Feuchtigkeit schnell befreit und im Vakuum getrocknet.

Analyse:

Berechnet für $C_9H_9N_3SHCl$	Gefunden
Cl 15.61	Cl 16.03 pCt.

Das Silbernitrat giebt die wässrige Lösung der Base einen flockigen Niederschlag.

Verhalten der Base gegen Benzaldehyd.

Erhitzt man 1 Mol. der Base mit 1.5 Mol. Benzaldehyd im Wasserbade $1^1/_2$ Stunden, so tritt klare Lösung ein. Aus der röthlich gefärbten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten, schneller beim Zusatz von Aether, eine beträchtliche Quantität einer krystallinischen Masse ab. Diese wurde filtriert, mit Aether gewaschen und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich das Reaktionsprodukt beim Erkalten in langgestreckten, glänzenden Blättern aus. Diese wurden mit Alkohol gewaschen und für die Analyse bei 100° getrocknet.

Die intensiv gelb gefärbte Substanz schmilzt bei 140—141°.

Analyse:

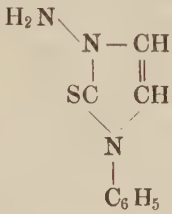
0.1672 g gaben 22.0 ccm Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.
0.1636 g gaben 0.4026 g CO_2 und 0.0704 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3S$	Gefunden
N 15.05	N 15.13 pCt.
H 4.66	H 4.77 »
C 68.82	C 67.11 »

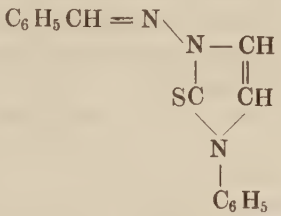
Worin der Grund für den stark abweichenden Wert der Kohlenstoffbestimmung zu suchen, ist nicht bekannt.

Beim Erwärmen mit Säuren wird der Körper in Benzaldehyd und Base gespalten. Er ist in kaltem Alkohol und in Wasser schwer löslich, von heissem Alkohol wird er leicht, von Aether nicht aufgenommen.

Wie die Analyse zeigt ist er durch Austritt eines Moleküls Wasser aus gleichen Molekülen Benzaldehyd und der Base entstanden. Giebt man der letzteren die Formel:

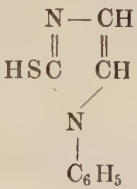


so verlangt das soeben beschriebene Produkt die Constituion:

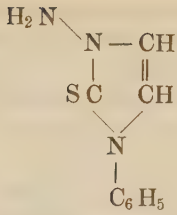


Ueberführung der Base in Phenylimidazol.
(Phenylglyoxalin).

Die Ueberführung der aus dem Amidoacetal erhaltenen Verbindung



in das Phenylglyoxalin geschieht mit Leichtigkeit durch mässig verdünnte Salpetersäure. Unter heftiger Reaktion und Entwicklung von roten Dämpfen tritt Lösung der Substanz ein, die intermediär gebildete Sulfosäuregruppe wird gleichzeitig verseift, und damit unter Bildung von Schwefelsäure SH gegen H vertauscht. Bei der hier aus dem Acetalylphenylthiosemicarbazid erhaltenen Base:



hat dieser Weg nicht zum Ziele geführt. Nach längerem Erwärmen mit 25 prozentiger Salpetersäure im Wasserbade hatte sich zwar die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt, es liessen sich aber in derselben nur Spuren von Schwefelsäure nachweisen.

Schnell gelangte man aber mit Hilfe der salpetrigen Säure zum Ziele. 1 Teil der Base wurde mit 30 Teilen Wasser und 10 Teilen rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.19) in Lösung gebracht, das Ganze dann mässig erwärmt und allmählich mit 6 Theilen einer 30-prozentigen Lösung von Natriumnitrit versetzt. Sobald die heftige Entwicklung der salpetrigen Säure beendet, erwärmte man kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis jede Gasentwicklung vorüber war. Aus der Reaktionsflüssigkeit, in welcher Bariumchlorid einen reichlichen Niederschlag erzeugte, schied man nach dem Erkalten die entstandene Base mit Natronlauge ab und extrahierte wiederholt mit Aether. Nach dem Verdampfen des letzteren blieb die Base als schwach braun gefärbtes Oel zurück, welches von verdünnter Salzsäure leicht gelöst wurde. In dieser Flüssigkeit erzeugte Platinchlorid einen braunen krystallinischen Niederschlag, welcher durch Umkrystallisieren aus Wasser in schönen, rotbraun gefärbten Blättern rein erhalten wurde.

Die Ausbeute betrug etwa 60 pCt. der Theorie.

Die auf diesem Wege erhaltene Substanz zeigte alle Eigenschaften des genau beschriebenen und analysierten Chloroplatinats von *ν* Phenylimidazol [1]), den Schmelzpunkt 201—202°, die Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform und Zusammensetzung.

Analyse:

0.1716 g gaben 0.0478 g Pt.

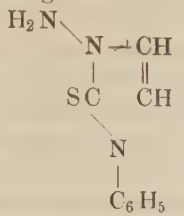
0.1761 g gaben 11.6 ccm Stickstoff bei 13° und 775 mm Druck.

Berechnet für $(C_9H_8N_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 27.90	Pt 27.86 pCt.
N 8.04	N 7.92 »

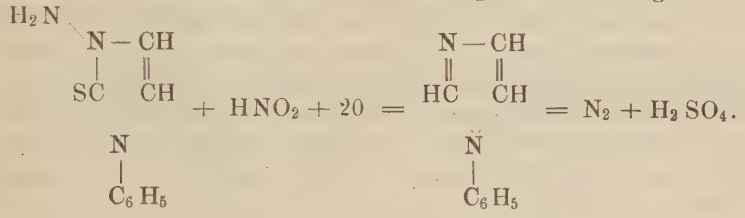
Für eine Siedepunktbestimmuug bei der Base selbst reichte die kleine für diesen Versuch verwendete Quantität nicht aus.

[1]) Wohl und Marckwald, Ber. XXII, 568.

Der Verlauf der Reaktion wäre nach Vorhergehendem so zu deuten, dass in der Verbindung



zunächst die Amidogruppe durch dis salpetrige Säure angegriffen, und dann der Schwefel in derselben Weise wie beim *v*-Phenylimidazolyl-*μ*-mercaptan abgespalten wird, im Sinne folgender Gleichung:



Acetalylsemicarbazid, $NH_2\,CO\,N_2\,H_2\,CH_2\,CH\,(OC_2\,H_5)_2$.

3 Theile Hydrazidoacetal wurden in 9 Theilen Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 2 Theilen frisch bereitetem cyansaurem Kali in der Kälte versetzt. Die Mischung, welche ihrer starken Konzentration wegen sogleich schwefelsaures Kali in geringer Menge abschied, wurde in gelinder Wärme etwa 4 Stunden lang sich selbst überlassen und sodann im Vakuum aus einem auf 50° erwärmtem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Der Rückstand, welcher ausser schwefelsaurem Kali den Harnstoff enthielt, wurde mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade möglichst schnell eingedampft und der zurückbleibenden Masse, welche noch eine geringe Menge Kaliumsulfat enthielt, der Harnstoff mit absolutem Aether entzogen. Beim Verdunsten des Aethers blieb das Reaktionsprodukt als schwer flüssiges Oel zurück, welches in der Kälte bald zu einem Brei kleiner blättriger Krystalle fast völlig erstarrte.

Die Verbindung war überaus leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und konnte aus keinem dieser Lösungsmittel durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Ebenso wenig war Ligroïn verwendbar, da der Körper hier auch in der Siedehitze ganz ausserordentlich schwer löslich war. Auf die Analyse des Harnstoffs musste unter diesen Bedingungen verzichtet werden.

Die Salze des Harnstoffs zeigten wenig schöne Eigenschaften. Das Sulfat, Pikrat und Nitrat schieden sich aus der alkoholischen Lösung beim Fällen mit Aether ölförmig ab und konnten nicht zur Krystallisation gebracht werdan. Das Nitrat erlitt beim längeren Stehen in der salpetersauren Lösung eine eigenartige Veränderung, indem es zu einer weissen, amorphen Masse erstarrte. Dieser Körper war in mässig verdünntem Alkohol in der Wärme leicht löslich und schied sich beim Erkalten in derselben Form als amorpher, weisser Niederschlag aus. In absolutem Alkohol war er unlöslich.

Etwas schönere Eigenschaften zeigte das Oxalat.

Versetzt man die ätherische Lösung des Harnstoffs mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure, so scheidet sich das Salz sofort als krystallinische Masse ab. Dieselbe lässt sich durch Lösen in sehr wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Aether reiner darstellen. Diese Operation ist jedoch mit solch grossen Verlusten der ziemlich schwer zu erhaltenden Substanz verbunden, dass es unmöglich war, durch mehrmalige Wiederholung ein völlig analysenreines Präparat zu erhalten. Die einmal umkrystallisierte Substanz lieferte folgende Werte:

Analyse:

0.1338 g gaben 0.1858 g CO_2 und 0.0855 g H_2O.

Berechnet für $C_7O_3N_3H_{17}(CO_2H)_2$	Gefunden
C 38.43	C 37.94 pCt.
H 6.76	H 7.10 »

Das Oxalat ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich; Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn lösen es nicht, fällen es aber auch nur schwer aus der alkoholischen Lösung. Beim Erhitzen im Kapillarrohr zersetzt es sich vor 90°.

Acetalylphenylsemicarbazid, $OC<\begin{matrix}N_2H_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2\\ NH.C_6H_5\end{matrix}$.

Lässt man Phenylcyanat auf Hydrazidoacetal ohne Zusatz eines Lösungsmittels einwirken, so bilden sich auch bei sehr starker Kühlung zwei verschiedene Produkte, von denen das eine in kaltem absoluten Alkohol sehr leicht, das andere ziemlich schwer löslich ist.

Das erstere Produkt ist das Acetalylphenylsemicarbazid, das letztere entsteht durch Addition von 2 Molekülen Phenylcyanat zu einem Molekül Hydrazidoacetal. Beide Substanzen erhält man auf diesem Wege nicht rein und in schlechter Ausbeute. Zu einem besseren Resultate führten folgende Darstellungsmethoden:

Man löst zur Gewinnung des ersten Harnstoffs 5 Teile Hydrazidoacetal und 4 Teile Phenylcyanat getrennt in den gleichen Gewichts-

mengen absoluten Aethers und kühlt sehr stark ab. Alsdann lässt man die Lösung des Phenylcyanats langsam in die des Hydrazidoacetals eintropfen. Die Reaktion tritt hierbei unter lebhaftem Aufschäumen des Aethers ein. Beim Stehenlassen der klaren farblosen Flüssigkeit in der Kältemischung scheidet sich dann bald ein krystallinischer Körper aus, welcher nach etwa einer halben Stunde filtriert und mit Aether gewaschen wird. Derselbe löst sich leicht in heissem Aether und scheidet sich beim Erkalten aus diesem Lösungsmittel in sternförmig verwachsenen Nadeln wieder aus. Mit dem gleichen Erfolge wird er aus Ligroïn umkrystallisiert. Die Analyse der auf dem letzteren Wege gewonnenen Substanz ergab folgende Werte:

Analyse:

0.1840 g gaben 0.3919 g CO_2 und 0.1335 g H_2O.

0.1841 g gaben 24.4 ccm Stickstoff bei 14° und 757 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{21}N_3O_3$:	Gefunden:
C 58.42	C 58.09 pCt.
H 7.80	H 8.08 »
N 15.73	N 15.53 »

Der Körper schmilzt bei 65—66°. Er ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und in warmem Aether sehr leicht löslich. Von Säuren wird er beim Erwärmen anscheinend unter Spaltung der Acetalgruppe gelöst, denn die mit Alkali versetzte Flüssigkeit lässt, ebenso wie es bei dem Acetalylphenylthiosemicarbazid der Fall ist, die Bildung eines basischen Produktes erkennen.

Weitere Einwirkung von Phenylcyanat auf Hydrazidoacetal.

Lässt man unter denselben Bedingungen, welche soeben für die Darstellung des Acetalylphenylsemicarbazids angegeben wurden, auf 1 Molekül Hydrazidoacetal 2 Moleküle Phenylcyanat einwirken, so bleibt die Flüssigkeit ebenso wie dort klar und scheidet nach einiger Zeit grössere Mengen einer krystallinischen Substanz aus. Nach dem Filtrieren wird die letztere durch Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen Nadeln erhalten. Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Analyse:

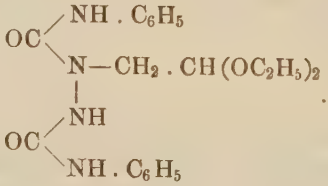
0.1694 g gaben 0.3852 g CO_2 und 0.1019 g H_2O.

0.1978 g gaben 24.6 ccm Stickstoff bei 17° und 769 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{26}N_4O_4$		Gefunden
C	62.18	62.01 pCt.
H	6.73	6.68 »
N	14.51	14.63 »

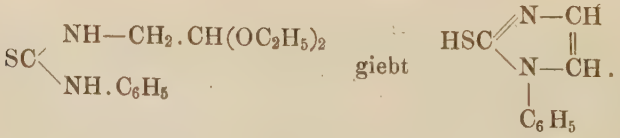
Die Substanz schmilzt bei 171—172°. In Aether ist sie selbst in der Wärme fast unlöslich, lässt sich also leicht durch Kochen mit Aether von Acetalylphenylsemicarbazid trennen, Alkohol löst sie leicht in der Wärme, Wasser sehr schwer. Beim Kochen mit Säuren wird sie in eine rötlich gefärbte, amorphe Masse verwandelt, unterscheidet sich also hierin völlig von dem Harnstoff.

Obwohl Versuche über die Konstitution der Verbindung nicht angestellt wurden, ist es doch mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass das Phenylcyanat seine Wirkung auf beide Stickstoffatome des Hydrazins erstreckt hat. Der Körper wäre dann in folgender Weise zusammengezetzt:

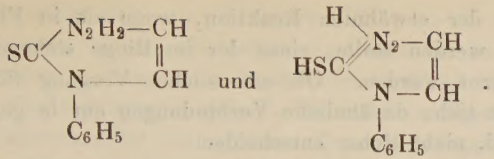


Ueber die Konstitution der Harnstoffderivate des Hydrazidoacetals.

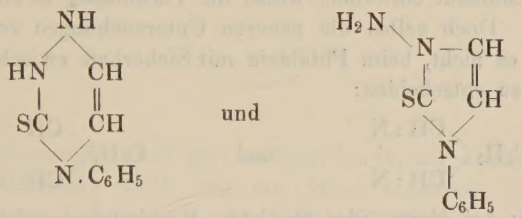
Durch Abspaltung von 2 Molekülen Alkohol aus dem Acetalylphenylthioharnstoff entsteht nach den Untersuchungen von Wohl und Marckwald die Verbindung C_8H_8S.



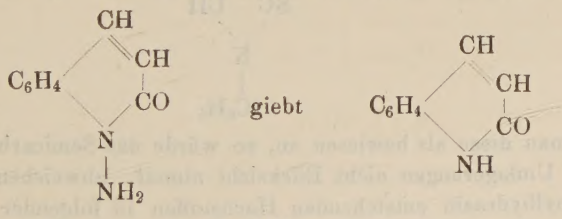
Das entsprechende Harnstoffderivat des Hydrazidoacetals ist, wie gezeigt wurde, in der gleichen Weise befähigt, 2 Mol. Alkohol abzuspalten und in eine sauerstofffreie Base überzugehen. Ueber das Verhalten der Acetalgruppe bei dieser Reaktion kann man nicht im Zweifel sein. Es bleiben für die entstehende Verbindung, wenn man zunächst von der Stellung der Stickstoffatome abweicht, die Möglichkeiten:



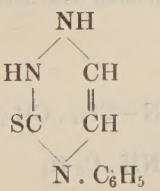
Die letztere Formel ist ausgeschlossen, weil Körper dieser Art weder basische Eigenschaften besitzen, noch mit Benzaldehyd unter Austritt eines Moleküls Wasser reagieren könnten. Berücksichtigt man im ersten Falle die Stellung der Stickstoffatome, so ergeben sich folgende Formeln:



Beide Körper könnten basische Eigenschaften besitzen, bei dem ersteren wäre eine Verbindung mit Benzaldehyd in der angegebenen Weise nicht sehr wahrscheinlich, bei dem leteren ebenso notwendig, wie der Uebergang in das Phenylglyoxalin durch die Einwirkung der salpetrigen Säure. Dass diese Säure befähigt ist eine am Stickstoff befindliche Amidogruppe gegen Wasserstoff zu vertauschen, ist durch die Reaktionen des Amidocarbostyrils bewiesen. Dieser Körper, welcher durch Ringschliessung aus der Hydrazinzimmtsäure entsteht[1]), wird durch salpetrige Säure glatt in Carbostyril verwandelt.



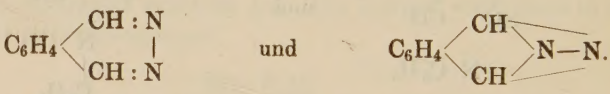
Bei der Base



[1]) E. Fischer, Ber. XIV, 478.

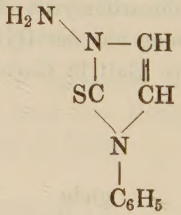
müsste bei der erwähnten Reaktion, wenn sie in Phenylglyoxalin übergeführt werden sollte, eines der im Ringe stehenden Stickstoffatome entfernt werden. Ob ein solcher Vorgang für möglich zu halten, lässt sich, da ähnliche Verbindungen nur in geringer Anzahl bekannt sind, nicht sicher entscheiden.

Von den Körpern, welche im sechsgliedrigen Ringe 2 Stickstoffatome in Orthostellung enthalten, wäre in erster Reihe, da man von den wenig bekannten Derivaten des Cinnolins und Pyridazins absehen darf, das Phtalazin zu nennen. Hier lässt sich nun leicht bei dem Chlorphtalazin durch Zink und Salzsäure eines der Stickstoffatome aus dem Molekül entfernen, wobei die Verbindung in Dihydroisoindol übergeht. Doch selbst die neueren Untersuchungen von Gabriel [1]) gestatten es nicht, beim Phtalazin mit Sicherheit zwischen den beiden Formeln zu entscheiden:

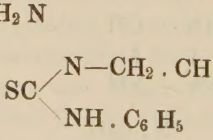


Bevor bei dieser oder ähnlichen Verbindungen sichere Resultate erhalten sind, darf man wohl im vorliegenden Falle, besonders bei der grossen Reaktionsfähigkeit der salpetrigen Säure, die Möglichkeit einer Abspaltung des Stickstoffatoms aus dem Ringe nicht als ausgeschlossen betrachten.

Ungleich wahrscheinlicher ist jedenfalls für die Base die schon bei der Beschreibung ihrer Reaktionen gebrauchte Formel:



Nimmt man diese als bewiesen an, so würde das Semicarbazid, wenn man auf Umlagerungen nicht Rücksicht nimmt, abweichend von den mit Phenylhydrazin entstehenden Harnstoffen in folgender Weise zusammengesetzt sein:



[1]) Ber. XXVI, 522, 705.

Er unterscheidet sich von den letzteren Körpern durch das Fehlen der Stereoisomerie, welche dort ohne Ausnahme beobachtet wurde, sowie auch dadurch, dass es wahrscheinlich befähigt ist, mit Benzaldehyd eine Verbindung einzugehen. Es verlor wenigstens beim Erhitzen mit Bittermandelöl sein grosses Krystallisationsvermögen, so dass man eine Reaktion für wahrscheinlich halten kann, wenn es auch noch nicht gelang, aus dem gebildeten Oel ein krystallisiertes Produkt zu isolieren. Sichere Angaben lassen sich jedoch, bevor dieses gelungen, über die Konstitution des Acetalylphenylthiosemicarbazids oder der übrigen Harnstoffderivate des Hydrazidoacetals nicht machen.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Laufe des Sommersemesters 1893 und des Wintersemesters 1893/94 im ersten chemischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. E. Fischer für das grosse Wohlwollen, dessen ich mich von seiner Seite zur Zeit meines Studiums und besonders während dieser Untersuchungen zu erfreuen hatte, meinen besten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Fuchsinformel von Rosenstiehl ist falsch.

II.

Krystallographische Untersuchungen sind bei der Beschreibung neuer chemischer Verbindungen von hohem Werte.

III.

Bei den Zuckern lässt sich zwischen den alten Aldehyd- bezw. Ketonformeln und den von Tollens vorgeschlagenen jetzt noch nicht endgültig entscheiden.

Vita.

Natus sum Carolus Maximilianus Paulus Hunsalz, Memelensis die XIX mensis Maii a. h. s. LXXI patre Carolo, matre Henrietta, e gente Wachs, quos adhuc vivos esse magnopere gaudeo.

Fidei addictus sum evangelicae.

Per duodecim annos gymnasium adii Memelense.

Vere anni h. s. LXXXX testimonium maturitatis adeptus, primum Berolini in iuridicum ordinem receptus sum. Deinde per septem semestria Regimontii et Berolini studiis me dedi inprimis chemicis et mineralogicis.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Aegidi, Blasius, Blochmann, Du Bois Reymond, Chun, Eberhard, E. Fischer, Friedheim, Gabriel, Hermann, de Hofmann (†), Jentzsch, C. Klein, Knoblauch, Kötter, Kohler, Kundt (†), Landolt, Lossen, Paulsen, Pernice, Pringsheim, Saalschütz, Schmoller, Schwarz, Schwendener, Tiemann, de Treitschke, Zeller.

Exercitationibus interfui in laboratoriis virorum praeclarissimorum: de Hofmann, Tiemann, Fischer, Klein, Kundt.

Quibus omnibus viris, optime de me meritis, gratias habeo quam maximas semperque habebo.